

## 5. Die Kristallstruktur der 2, 4, 6-Trimethylpimelinsäuren

1. Mitteilung

von **M. Brufani** und **W. Fedeli**

Laboratorio di Strutturistica Chimica del CNR, Roma, und Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

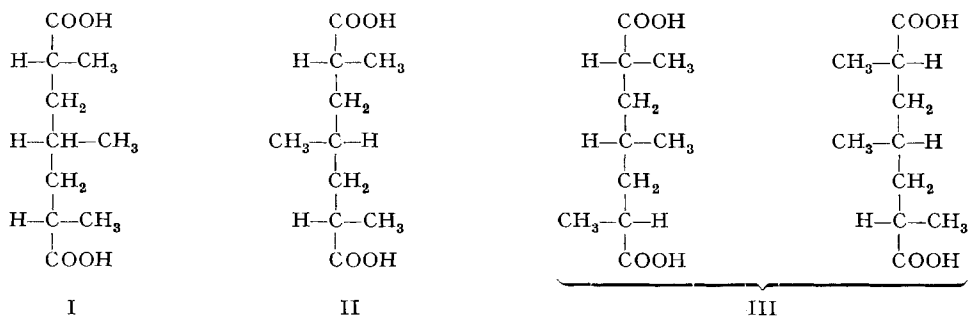
(11. XI. 70)

*Summary.* The crystal structure of the stereoisomer m.p. 130° of 2,4,6-trimethylpimelic acid has been determined by three-dimensional *X*-ray analysis. The crystals are monoclinic,  $a = 10.35$ ,  $b = 10.70$ ,  $c = 11.61$  Å,  $\beta = 110^\circ 12'$ ,  $Z = 4$ , space group  $P_{2_1/c}$ , the structure has been solved by direct methods and refined by least-squares methods.

The configuration of the acid is given by formula I; the chirality of the asymmetric centres is (2-*R*, 4-*r*, 6-*S*).

Der oxydative Abbau des Antibioticums Borrelidin mit Salpetersäure führte zur Isolierung einer 2,4,6-Trimethylpimelinsäure in Form ihres Dimethylesters [1].

Da die Konfiguration des Esters spektroskopisch nicht bestimmt werden konnte, führte einer von uns (*M. B.*) zusammen mit anderen Mitarbeitern [2] eine Synthese der 2,4,6-Trimethylpimelinsäure aus, die zur Isolierung von zwei der möglichen Stereoisomeren (I, II, III) dieser Säure in kristalliner und reiner Form führte.



Die NMR.-Spektren der beiden isolierten Säuren, deren Schmelzpunkte bei 130° und 97° liegen, zeigten, dass es sich um die beiden *meso*-Formen I und II handelte. Gleichzeitig, jedoch auf anderem Weg, stellten *Muxfeldt et al.* [3] auch das Racemat III her, und es gelang ihnen, die Enantiomeren zu trennen.

Die durch den Abbau des Borrelidins erhaltene Säure stimmte mit der synthetischen mit Smp. 130° überein, ist also eine der beiden *meso*-Formen I und II. Mit den uns zur Verfügung stehenden chemischen und spektroskopischen Daten konnten wir jedoch nicht feststellen, um welches Isomere es sich handelt. Wir bestimmten deshalb die Konfiguration der Säure durch eine *Röntgen*-Strukturanalyse.

Da ausserdem die Säuren, wenn man vom Vorhandensein der Carboxylgruppen absieht, als ataktische, syndiotaktische und isotaktische Polypropylenfragmente angesehen werden können, sind wir augenblicklich dabei, auch die Struktur der anderen

Isomeren zu untersuchen, um die von ihnen im kristallinen Zustand angenommenen Konformationen vergleichen zu können.

*Kristalldaten.* 2,4,6-Trimethylpimelinsäure Smp. 130°,  $C_{10}H_{18}O_4$ , Molekulargewicht 202,25. Monoklin,  $a = 10,35$ ,  $b = 10,70$ ,  $c = 11,61$  Å,  $\beta = 110^\circ 12'$ ,  $U = 1207$  Å<sup>3</sup>,  $D_x = 1,11$  für  $Z = 4$ ,  $F(000) = 440$ . Raumgruppe  $P_{2_1/c}$  ( $C_{2h}^5$ , Nr. 14). Absorptionskoeffizient für  $CuK\alpha$ -Strahlung:  $7,5$  cm<sup>-1</sup>. Die Gitterkonstanten wurden aus *Weissenberg*-Aufnahmen ( $CuK\alpha$ -Strahlung =  $1,5418$  Å) bestimmt. Die Genauigkeit beträgt unter Einschluss apparativer Fehlerquellen etwa 0,15%.

Geeignete Kristalle erhielt man durch langsame Verdampfung einer Lösung in Äthanol.

*Intensitätsmessungen.* Die Intensitäten wurden durch optischen Vergleich mit einer Standardskala aus *Weissenberg*-Aufnahmen bestimmt, die durch Drehen des Kristalls um  $b$  und  $c$  erhalten wurden (die dabei benützten Kristalle hatten Abmessungen von etwa  $0,3 \times 0,2 \times 0,3$  mm).

Es wurden sieben Schichten um  $b$  und sieben um  $c$  erfasst mit insgesamt 1110 unabhängigen Reflexen. Die *Lorentz*- und *Polarisations*korrekturen wurden auf die übliche Weise durchgeführt. Die Reflexe wurden mittels einer *Wilson*-Statistik auf die absolute Skala bezogen. Es fand keinerlei Absorptions- oder Extinktionskorrektur statt.

*Strukturanalyse und Verfeinerung.* Die Struktur wurde durch direkte Methoden ermittelt, und zwar wurden die Phasen der stärkeren normalisierten Reflexe durch eine neue Anwendungsmethode der Gleichung nach *Sayre*<sup>1)</sup> bestimmt.

Sämtliche Atome – mit Ausnahme der Wasserstoffe – wurden in der ersten *Fourier*-Synthese lokalisiert. Die Atomkoordinaten wurden durch Zyklen einer Kleinst-Quadrat-Rechnung mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, wobei sämtliche 1110 beobachteten Reflexe benützt wurden. Der *R*-Faktor erreichte in dieser Verfeinerungsphase den Wert von 0,17. Eine weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren verminderte den *R*-Faktor auf 0,13. An diesem Punkt ermöglichte eine *Fourier*-Differenzsynthese die Lokalisierung sämtlicher Wasserstoffatome. Die Koordinaten und die thermischen Parameter der Wasserstoffatome wurden durch weitere Zyklen von Kleinst-Quadrat-Rechnung verfeinert. Die Unterschiede zwischen den ursprünglichen Werten der Koordinaten, die durch die *Fourier*-Differenz-Synthese erhalten wurden, und denen, die nach der Verfeinerung mit der Kleinst-Quadrat-Rechnung erhalten wurden, liegen innerhalb der geschätzten Standardabweichungen.

Eine Berechnung der Strukturparameter, die durch Einbeziehung der endgültigen Atomparameter (Tab. 1, 2 und 3) durchgeführt wurde, ergab einen *R*-Faktor von 0,10.

*Resultate.* Die am Schluss der Verfeinerung erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 1–4 festgehalten. Tabelle 1 gibt die Koordinaten der Atome C und O mit den entsprechenden Standardabweichungen wieder.

1) Einer von uns (*W.F.*) verwendete bei der Auflösung dieser und anderer Strukturen den Bericht von *Sayre*, wobei er die Standard-Anwendungstechniken abänderte und verallgemeinerte. Die Einzelheiten der Methode werden zusammen mit denen seiner Programmierung in Fortran IV in einer demnächst zu veröffentlichen Arbeit beschrieben.

Die anisotropen Temperaturfaktorkoeffizienten dieser Atome finden sich in Tabelle 2. In Tabelle 3 sind die Koordinaten der Wasserstoffatome mit den entsprechenden Standardabweichungen sowie die isotropen Temperaturfaktoren zusammengestellt.

Details der molekularen Topographie finden sich in Tabelle 4 und werden in den Fig. 1, 2 und 3 beschrieben. Auf eine Wiedergabe der  $F_0$ - und  $F_c$ -Werte wird verzichtet. Eine Kopie wird Interessenten auf Wunsch zugestellt.

Die  $F_0$ - $F_c$ -Fourier-Synthese, in die nur die Beiträge der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atome eingeschlossen sind, ist in Fig. 4 wiedergegeben.

Die Berechnungen für die Bestimmung und Verfeinerung dieser Struktur wurden unter Verwendung eines 7040-IBM-Computers der Universität Rom durchgeführt. Für die Intensitätskorrektur, die Skalierung der Reflexe, die Fourier-Synthese und die interatomaren Abstände und Winkel wurden die in unserem Laboratorium von

Tabelle 1. Kristallkoordinaten von C- und O-Atomen mit geschätzten Standardabweichungen ( $\times 10^4$ )

	$x/a$	$y/b$	$z/c$
C1	0,2803(5)	0,3359(6)	0,1653(5)
C2	2707(6)	2144(6)	2261(5)
C3	1257(6)	1532(6)	1663(5)
C4	30(5)	2330(6)	1695(5)
C5	-1294(6)	1594(5)	969(5)
C6	-2656(5)	2337(6)	797(6)
C7	-2693(5)	3531(5)	117(5)
C8	3837(6)	1216(8)	2173(7)
C9	85(7)	2629(9)	3004(6)
C10	-3920(7)	1506(7)	69(7)
O11	2637(5)	4371(4)	2169(4)
O12	2968(5)	3364(5)	619(4)
O13	-2913(5)	4539(5)	598(4)
O14	-2547(4)	3541(4)	908(3)

Tabelle 2. Analyse der thermischen Schwingungen

Anisotrope Temperaturfaktoren (mit ihren geschätzten Standardabweichungen)  $b_{ij}$ , definiert durch  $T = \exp[-10^{-4}(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{23}kl)]$

	$b_{11}$	$b_{22}$	$b_{33}$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$B$ ( $\text{\AA}$ ) <sup>2</sup>		
C1	106(5)	8(10)	70(7)	104(6)	24(10)	75(4)	3,26	3,98	4,98
C2	111(6)	10(11)	55(9)	102(6)	40(10)	85(5)	3,36	4,35	5,39
C3	113(6)	3(10)	82(8)	94(6)	2(10)	101(5)	4,08	4,35	4,82
C4	118(6)	-29(10)	81(7)	95(6)	2(9)	72(4)	2,97	3,94	5,01
C5	123(6)	-26(11)	85(9)	82(6)	-14(10)	109(5)	3,51	4,71	5,26
C6	106(5)	-53(10)	96(9)	97(6)	7(11)	130(6)	2,83	5,31	6,22
C7	94(5)	-14(10)	75(7)	98(6)	-23(10)	91(5)	3,35	3,84	4,95
C8	142(7)	87(13)	155(10)	144(8)	70(15)	184(7)	3,95	6,31	9,77
C9	142(8)	-46(17)	72(10)	215(11)	-71(14)	90(5)	3,83	5,46	10,35
C10	119(6)	-92(13)	71(12)	144(8)	40(15)	180(9)	3,21	6,82	10,14
O11	223(6)	-3(9)	150(7)	110(5)	19(8)	103(3)	4,02	5,22	8,44
O12	276(7)	7(10)	202(7)	123(5)	2(8)	116(4)	4,19	5,61	10,50
O13	326(7)	17(11)	228(8)	107(5)	-11(8)	121(4)	4,08	5,11	12,36
O14	192(5)	12(8)	148(6)	108(5)	2(7)	98(3)	3,69	4,94	7,41

Tabelle 3. *Kristallkoordinaten der H-Atome* (mit ihren geschätzten Standardabweichungen  $\times 10^3$  und isotropen Temperaturfaktorkoeffizienten)

	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B$
H(2)	0,281(6)	0,237(6)	0,328(6)	5
H(3A)	122(5)	58(5)	216(4)	5
H(3B)	101(8)	140(8)	65(7)	5
H(4)	20(5)	302(8)	134(6)	4
H(5A)	– 140(9)	138(9)	– 8(8)	5
H(5B)	– 131(7)	65(7)	142(6)	5
H(6)	– 255(7)	250(7)	170(6)	5
H(8A)	481(8)	162(9)	229(7)	7
H(8B)	359(9)	96(9)	131(7)	7
H(8C)	368(6)	38(6)	245(5)	7
H(9A)	– 75(7)	320(7)	301(6)	7
H(9B)	87(10)	288(11)	368(9)	9
H(9C)	4(7)	161(8)	336(6)	7
H(10A)	– 377(9)	113(9)	– 81(7)	7
H(10B)	– 378(8)	48(8)	48(7)	7
H(10C)	– 490(11)	210(14)	– 11(11)	9
H(11)	274(8)	520(8)	155(7)	7
H(13)	– 285(10)	545(10)	8(8)	7

Tabelle 4. *Molekulargeometrie*1. Bindungslängen mit geschätzten Standardabweichungen ( $+ 10^2$ )

C1–C2	1,50(1) Å	C4–C9	1,54(1) Å
C2–C3	1,56(1) Å	C6–C10	1,57(1) Å
C3–C4	1,54(1) Å	C1–O11	1,28(1) Å
C4–C5	1,55(1) Å	C1–O12	1,27(1) Å
C5–C6	1,57(1) Å	C7–O13	1,27(1) Å
C6–C7	1,50(1) Å	C7–O14	1,25(1) Å
C2–C8	1,56(1) Å		

## 2. Bindungswinkel mit geschätzten Standardabweichungen (in Grad)

C2–C1–O11	118,2(0,6)	C5–C4–C9	111,5(0,5)
C2–C1–O12	120,1(0,6)	C4–C5–C6	113,4(0,5)
O11–C1–O12	121,6(0,6)	C5–C6–C7	111,0(0,5)
C1–C2–C3	111,3(0,4)	C5–C6–C10	109,1(0,5)
C1–C2–C8	110,3(0,6)	C7–C6–C10	109,6(0,5)
C3–C2–C8	109,3(0,5)	C6–C7–O13	118,0(0,6)
C2–C3–C4	115,5(0,5)	C6–C7–O14	121,4(0,5)
C3–C4–C5	106,6(0,5)	O13–C7–O14	120,7(0,5)
C3–C4–C9	113,0(0,5)		

## 3. Torsionswinkel mit geschätzten Standardabweichungen (in Grad)

C1–C2–C3–C4	– 58,7(1,5)	C9–C4–C5–C6	62,0(1,5)
C8–C2–C3–C4	179,2(1,5)	C3–C4–C5–C6	–174,3(1,5)
C2–C3–C4–C9	– 61,5(1,5)	C4–C5–C6–C7	59,7(1,5)
C2–C3–C4–C5	175,6(1,5)	C4–C5–C6–C10	–179,4(1,5)

4. Intermolekulare Abstände mit geschätzten Standardabweichungen ( $\times 10^2$ )

O11–O14	2,66(1) Å	( $x, 1-y, z$ )
O12–O13	2,64(1) Å	( $x, 1-y, z$ )

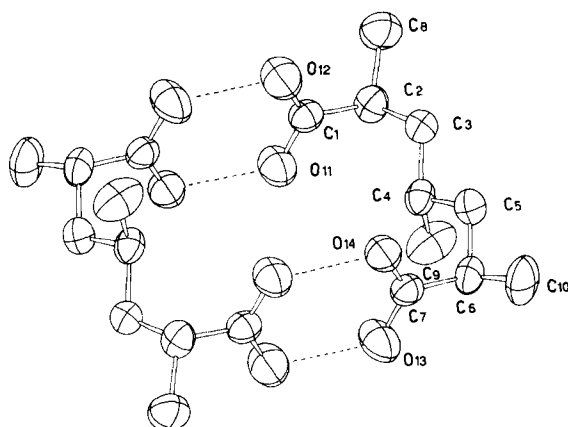


Fig. 1. Ansicht von zwei Molekeln mit ihren Wasserstoffbindungen

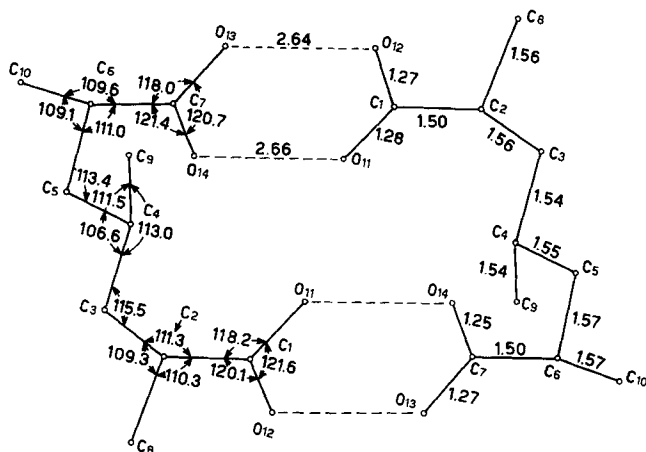


Fig. 2. Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel

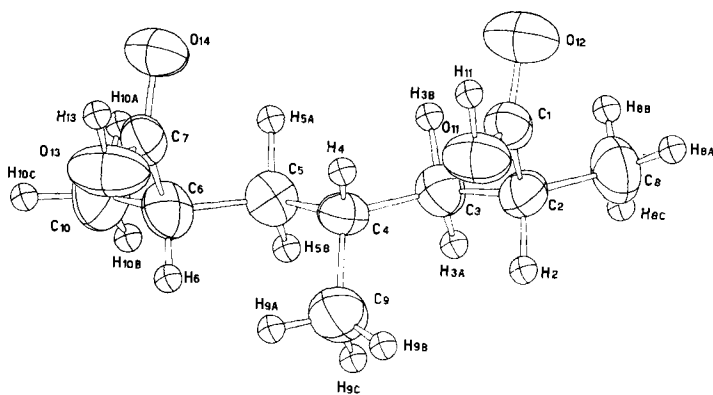


Fig. 3. Darstellungen der thermischen Ellipsoide

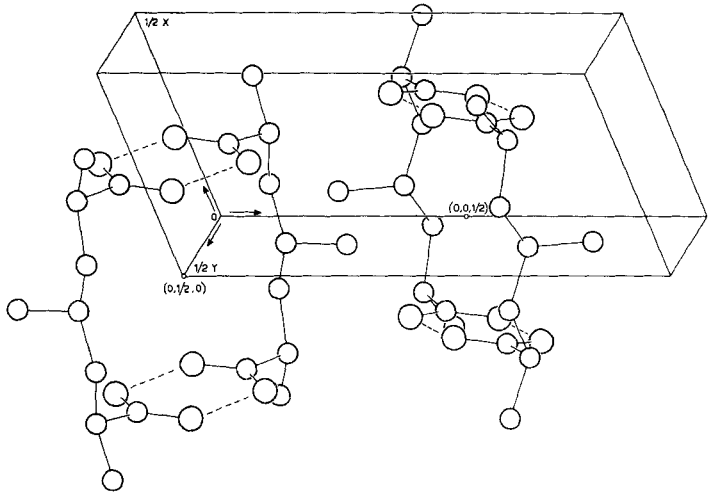


Fig. 4. Packung der Molekeln

*Domenicano & Vaciago* [4] ausgearbeiteten Programme verwendet. Für die Berechnung der Strukturaktoren und die Verfeinerung durch die Methode der kleinsten Quadrate wurden die Programme von *Albano, Domenicano & Vaciago* [5] benützt. Die mittlere quadratische Abweichung der Schwingungsamplituden und die Orientierung der Hauptachsen der Temperaturschwingungsellipsoide wurde unter Benützung der von *Cerrini* verfassten Programme berechnet [6].

Die wiedergegebenen Abbildungen wurden durch die Anwendung des ORTEP-Programms von *Johnson* erhalten [7]. Es wurden die von *Hanson, Herman, Lea & Skillman* [8] gegebenen Streufaktorkurven verwendet.

*Diskussion.* Die Prüfung der Molekel, wie sie in Fig. 1 und 3 dargestellt ist, zeigt, dass die asymmetrischen Zentren die (2-*R*, 4-*r*, 6-*S*) Chiralität besitzen. Die kristallographische Untersuchung bewies also, dass die von uns analysierte Säure mit dem Smp. 130° die Struktur I hat.

Beim Kristallisieren bilden sich Dimere durch zwei Paare von Wasserstoffbindungen, die die beiden Carboxylgruppen einer Molekel mit denen der zu 0; 1/2; 0 zentralsymmetrisch gegenüberliegenden Molekel verbinden. Die Abstände zwischen den durch Wasserstoffbindung gebundenen Sauerstoffatomen sind innerhalb der Standardfehlergrenzen gleich und entsprechen einem Durchschnittswert von 2,65 Å.

Jede der Gruppen  $\begin{array}{c} \text{O} \cdots \text{H} - \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \quad \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} - \text{H} \cdots \text{O} \end{array}$  ist in guter Näherung planar, mit einer maximalen Abweichung von 0,017 Å von der besten Ebene durch die 6 Atome der Carboxylgruppen. Die Ebenen dieser beiden Sechsergruppen sind mit etwa derselben Näherung unter sich parallel, mit 0; 1/2; 0 als Symmetriezentrum, und sie stehen ungefähr senkrecht auf der mittleren Ebene der Kohlenstoffkette C8, C2, C3, C4, C5, C6 und C10. Die Säure weist im kristallinen Zustand eine Pseudospiegelebene auf, die durch die Atome C4 und C9 geht, senkrecht zur Achse der Kohlenstoffkette verläuft und um die herum sich symmetrisch alle Atome gruppieren, mit Ausnahme der Carboxylgruppen, die auf unter sich parallelen Ebenen liegen, jedoch nicht senkrecht auf der

Achse der Kohlenstoffkette stehen, sondern geneigt sind. Die Konformation der 2-(*R*), 4-(*r*), 6-(*S*)-Trimethylpimelinsäure weicht also von der gewöhnlich in aliphatischen Dicarbonsäuren mit unverzweigter Kette gefundenen ab, bei denen die Carboxylgruppen bloss wenig verdreht sind in bezug auf die mittlere Ebene der Kohlenstoffkette [9]. Bei der  $\alpha$ -Modifikation der Pimelinsäure [10] z. B. sind die beiden Carboxylgruppen um  $30^\circ$  in bezug auf die Ebene der Kohlenstoffkette verdreht. Eine ähnliche Konformation ist bei der hier untersuchten Säure wegen sterischer Hinderung durch die Methylgruppen nicht möglich. Auch in der Packung unterscheiden sich die beiden Säuren wesentlich: In der  $\alpha$ -Pimelinsäure sind die beiden Carboxylgruppen jeder Molekel mit Wasserstoffbrücken an zwei verschiedene Molekeln gebunden, während in der hier untersuchten Säure die H-Brücken zwischen Molekelpaaren erscheinen und so Dimere gebildet werden.

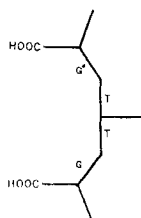
Die Atome C8, C2, C3, C4, C5, C6 und C10, die die Kohlenstoffkette bilden, liegen angenähert in einer durch sie hindurchgehenden Ebene, wobei die maximale Abweichung  $0,07 \text{ \AA}$  beträgt.

Die Torsionswinkel, die in Tab. 4 aufgeführt sind, stehen mit den in der *meso*- $\alpha, \alpha'$ -Dimethylglutarsäure [11] gefundenen in gutem Einklang.

Die beiden Halbeinheiten der Molekel, die von den Carboxylgruppen bis zum Zentral-Kohlenstoffatom C4 reichen, haben Torsionswinkel, die in guter Übereinstimmung stehen mit den theoretisch errechneten Werten für das isotaktische Polypropylen [12].

Ein Vergleich zwischen dem isotaktischen Polypropylen und der gesamten Molekel der Säure ist jedoch nicht möglich: während nämlich im isotaktischen Polypropylen alle asymmetrischen Zentren die gleiche Konfiguration haben, ist bei der 2-(*R*), 4-(*r*), 6-(*S*)-Trimethylpimelinsäure die Chiralität der Atome C2 und C4 entgegengesetzt der des Atoms C6.

Das nachfolgende Schema stellt ein Modell dar mit den Konformationen, die auf Grund der Torsionswinkel der Tabelle 4 ermittelt wurden.



Die Verfasser danken Prof. *A. Vaciego*, Direktor des Laboratorio di Strutturistica Chimica del CNR, für seine Anregungen und Unterstützung sowie für die kritische Aussprache über vorliegenden Text. Ferner gebührt Dank Herrn *N. Ocello* für seine tatkräftige technische Unterstützung.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Keller-Schierlein*, *Helv.* 50, 731 (1967).
- [2] *W. Keller-Schierlein*, *M. Brufani*, *R. Muntwyler* & *W. Rühle*, *Helv.* 54, 44 (1971).
- [3] *H. Muxfeldt* u. Mitarb., in Vorbereitung.
- [4] *A. Domenicano* & *A. Vaciego*, nicht veröffentlicht.
- [5] *V. Albano*, *A. Domenicano* & *A. Vaciego*, *Gazz. chim. ital.* 96, 922 (1966).

- [6] S. Cerrini, nicht veröffentlicht.  
 [7] C. K. Johnson, OR TEP: A Fortran-thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3784, 1965.  
 [8] H. P. Hanson, F. Herman, I. D. Lea & S. Skillman, Acta crystallogr. 17, 1040 (1964).  
 [9] J. A. Kanters, J. Kroon, A. F. Peerdeman & J. C. Schoone, Tetrahedron 23, 4027 (1967).  
 [10] M. I. Kay & L. Katz, Acta crystallogr. 11, 289 (1958).  
 [11] E. Martuscelli, E. Benedetti, P. Ganis & C. Pedone, Acta crystallogr. 23, 747 (1967).  
 [12] G. Natta, P. Corradini & P. Ganis, J. Polymer Sci. 58, 1191 (1962); *idem*, Rend. Accad. naz. Lincei 33, 200 (1962); P. Corradini, P. Ganis & P. Oliverio, *ibid.* 33, 320 (1962).

## 6. An Estimate of the Interatomic Distances in Monohaloacetylene Radical Cations from Photoelectron-spectroscopic Data<sup>1)</sup>

by E. Heilbronner, K. A. Muszkat<sup>2)</sup> and J. Schäublin

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(16. XI. 70)

*Summary.* A convenient method is given for the semiquantitative determination of those changes  $\Delta S_i$  in internal coordinates, which describe the structure of the radical cation  $M^+(\Psi)$  relative to the neutral molecule  $M$  in its electronic ground state. The changes  $\Delta S_i$  correspond to those associated with the relaxation process which follows the ionisation  $M + h\nu \rightarrow M^+(\Psi) + e$ ,  $M^+$  being in the electronic state  $\Psi$ . The method, based on the procedure originally developed by Smith & Warsop [3], uses the spacing and relative intensity of the vibrational fine-structure components of the bands in the photoelectron spectrum of  $M$ . From these data are calculated the changes  $\Delta Q_k$  in normal coordinates, which are then transformed into the  $\Delta S_i$  by applying the  $\mathbf{L}$ -matrix.

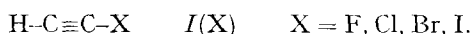
The changes  $\Delta R_{CX}$ ,  $\Delta R_{CC}$  and  $\Delta R_{CH}$  which describe the structure of the radical cations of the four monohaloacetylenes  $I(X)$  ( $X = \text{F, Cl, Br, I}$ ) in their  ${}^2\Pi_{g}(1)$  and  ${}^2\Pi_{g}(2)$  states have been determined. It is shown that the results are in agreement with theoretical expectation and that they confirm the band assignment proposed in a previous communication [2].

In many cases, the bands of high-resolution photoelectron spectra (PE. spectra) show a well resolved vibrational fine-structure. This fine-structure can be used for the determination of those changes in geometry which accompany the ionisation process



where  $M$  is the neutral molecule,  $M^+$  the corresponding radical cation and  $\Psi$  the electronic state of the latter.

We wish to report the determination of the bondlength increments  $\Delta R_{\mu\nu}(\Psi)$  which describe the structure of the monohaloacetylene radical cations  $M^+(\Psi) = I^+(X, \Psi)$  relative to the structure of  $I(X)$ , *i.e.* relative to the interatomic distances  $R_{\mu\nu}^0$  of the neutral molecule in its electronic ground state  $\mathbf{X} = {}^1\Sigma_g^+$ .



<sup>1)</sup> Part 18 of: 'Applications of Photoelectron-Spectroscopy'. Part 17 see ref. [1].

<sup>2)</sup> Permanent address: Department of Chemistry, The Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel.